

50

Int. Cl.:

C 21 b

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

BEST AVAILABLE COPY

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 18 a - 15/00

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1458 756

Aktenzeichen: P 14 58 756.5 (E 29671)

Anmeldetag: 8. Juli 1965

Offenlegungstag: 6. Februar 1969

Ausstellungspriorität:

30

Unionspriorität

32

Datum:

21. September 1964

31. Dezember 1964

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

398073

422559

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Eisenschwamm aus oxydischen Eisenerzen

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Esso Research & Engineering Company, Elizabeth, N. J. (V. St. A.)

Vertreter:

Hegel, Dr. Karl Theodor, Patentanwalt, 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt:

Mayer, Francis Xavier, Baton Rouge, La. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 6. 3. 1968

DT 1458756

**Dr. W. Kühl**

Patentanwalt

Telegramm-Adresse: Döllnerpatent

Telefon: 846181

2000 Hamburg 38, - 8. Juli 1965

Replanade 86 a

Esso Research and Eng. Co.

**Dr. Expl.** 1458756

Beschreibung

ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY,  
Elizabeth, New Jersey, U.S.A.

Verfahren zur Herstellung von Eisenschwamm  
aus oxydischen Eisenerzen

Für diese Anmeldung werden die Prioritäten vom 21. September 1964 aus der USA-Patentanmeldung Serial No. 398 073 und vom 31. Dezember 1964 aus der USA-Patentanmeldung Serial No. 422 559 in Anspruch genommen.

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Eisenschwamm durch Umsetzung von oxydischen Eisenerzen mit reduzierenden Gasen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein verbessertes Verfahren zum Reduzieren von Eisenerz, bei dem in der Wirbelschicht vorliegende Eisenerze durch unmittelbare Berührung mit Wasserstoff, Kohlenmonoxyd oder Gemischen dieser Gase mit anderen Gasen zum Metall reduziert werden.

Die Herstellung von Eisenschwamm durch Reduktion von oxydischen Eisenerzen, d.h. Erzen, die im wesentlichen Eisen-

909806/0469

- 1 -

BAD ORIGINAL

oxyde enthalten oder aus diesen bestehen, in der Wirbelschicht durch aufwärts strömende Gase bei Temperaturen von etwa 540 bis 980° C ist bekannt. Ferner sind auch derartige Verfahren bekannt, bei denen die Wirbelschichten als gesonderte Reduktionszonen in Stufen angeordnet sind, die bei gleichen oder verschiedenen Temperaturen innerhalb des angegebenen Bereichs betrieben werden.

Bei einem typischen, stufenweise durchgeführten Wirbelschicht-Eisenerz-Reduktionsverfahren werden die Eisenerze z.B. in der ersten Wirbelschicht aus der Ferri-Stufe zu magnetischem Eisenoxyd reduziert, in der zweiten Wirbelschicht wird das magnetische Eisenoxyd zu Ferrooxyd und in der dritten Zone das Ferrooxyd zu metallischem Eisen reduziert. Die gesonderten Stufen können bei gleichen oder verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden, und es kann eine Ferri-Reduktionszone und eine Ferro-Reduktionszone oder eine Mehrzahl von jeder dieser Zonen vorgesehen sein. Zur Beschaffung der Reaktionswärme kann eine Verbrennungszone, in der das reduzierende Gas, z.B. Wasserstoff, mit einem sauerstoffhaltigen Gas, z.B. Luft, verbrannt wird, vorgesehen oder mit einer Ferri-Reduktionszone kombiniert sein.

Bei allen diesen Verfahren ist man bestrebt, bei hinreichend hohen Temperaturen zu arbeiten, um das grösste Ausmass an Reduktion in glatter und wirksamer Weise zu erzielen. An sich ist zu erwarten, dass durch Erhöhung der Reaktionstemperatur das höchste Ausmass an Reduktion erzielt werden und die Umsetzung schneller verlaufen sollte. Hohe Temperaturen können jedoch zum Absacken und noch höhere Temperaturen zum Sintern des

Erzes führen.

Die Erscheinung des Absackens gibt sich daran zu erkennen, dass an den Oberflächen der einzelnen festen Eisenoxydteilchen eine Art "Klebrigkeit" auftritt. Es wird angenommen, dass die Oberflächen der einzelnen Teilchen sich je nach der Temperatur ganz oder teilweise mit kristallinen Formen des Eisens überziehen. Diese kristallinen Formen, die mikroskopischer Natur sind, haben das Aussehen von Knötchen oder Haarkristallen, die aus den einzelnen Teilchen herausragen. Das mikroskopische Aussehen der einzelnen Eisenerzteilechen mit den herausragenden Abscheidungen oder knötchenförmigen Auswüchsen ähnelt etwas gewissen Formen von Gemüse- oder Pflanzenblättern, die Auswüchse von Kaliumoxalat oder Calciumcarbonat aufweisen. Infolge dieser klauenartigen Vorsprünge oder reaktionsfähigen Stellen neigen die Teilchen dazu, bei ihrer Berührung aneinanderzuhaften, so dass einzelne Eisenerzteilechen sich miteinander zu Aggregaten oder Agglomeraten verkleben oder verschweissen. Diese Erscheinung wirkt sich zu Ungunsten der ordnungsgemässen Wirbelschichtbildung aus den Teilchen aus, und es findet daher ein Absacken oder eine Zerstörung der Wirbelschicht statt. Im Endeffekt wirkt sich diese Erscheinung ähnlich wie das Sintern der Teilchen aus; sie unterscheidet sich jedoch vom Sintern dadurch, dass das letztere durch tatsächliches Schmelzen des reduzierten Eisens auf den Teilchenoberflächen zustande kommt, wodurch die Einzelteilchen aneinander anhaften und Agglomerate bilden.

Das Absacken ist also eine sehr unerwünschte Erscheinung, und die Neigung eines Erzes zum Absacken steigt mit steigender Temperatur und besonders auch mit steigendem Reduktionsgrad zum Metall. Nun ist aber das Arbeiten bei hohen Temperaturen gerade unterhalb derjenigen Temperatur, bei der Sinterung stattfindet, d.h. etwa  $980^{\circ}\text{C}$ , erwünscht, weil dadurch ein höherer Wirkungsgrad der Reduktion und eine schnellere Umsetzung erzielt wird. Die Schwierigkeit besteht daher darin, dass einerseits die Neigung zum Absacken um so grösser wird, je höher die Temperatur ist, und andererseits der Wirkungsgrad des Verfahrens um so kleiner wird, je niedriger die Temperatur ist. Bei gewissen Erzen, z.B. Carol Lake-Erzen, besteht eine besonders starke Neigung zum Absacken bei höheren Temperaturen, und es ist daher schwierig, diese und einige andere Erze überhaupt in der Wirbelschicht zu reduzieren.

Hauptzweck der Erfindung ist es, die Schwierigkeit des Absackens zu beheben. Insbesondere stellt die Erfindung ein vereinfachtes und neues Wirbelschicht-Eisenerz-Reduktionsverfahren zur Verfügung, bei dem das Absacken vermindert und unter Umständen vollständig verhindert wird, so dass höhere Temperaturen angewandt werden können und das Verfahren über längere Zeiträume mit höherem Wirkungsgrad durchgeführt werden kann. Bei dem erfindungsgemässen Verfahren werden den Eisenerzen auch erhebliche Schwefelmengen entzogen, wodurch die Beschaffenheit des Erzeugnisses verbessert wird. Insbesondere stellt die Erfindung ein mehrstufiges Wirbelschicht-Eisenerz-Reduktionsverfahren zur Verfügung, bei dem oxydische Eisenerze mit einem

oder mehreren reduzierenden Gasen zu einer niedrigeren Oxydationsstufe und schliesslich zu metallischem Eisen reduziert werden, wobei die Neigung zum Absacken vermindert oder behoben wird. Bei einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens sind stufenweise angeordnete Reaktionszonen vorgesehen, und als reduzierendes Gas wird eine bedeutende Menge Wasserstoff verwendet, und dieser Wasserstoff wird in unmittelbarer Berührung mit dem Eisenerz verbrannt.

Gemäss der Erfindung wird eine neue Gruppe von Mitteln oder Zusätzen verwendet, die bei dem Reduktionsverfahren der Eisenerz-Wirbelschicht zugesetzt oder anderweitig mit ihr vermischt werden, und die schon in sehr geringen Konzentrationen das Absacken der Eisenerzteilchen unterdrücken oder verhindern. Es wurde gefunden, dass geringe Mengen von fein gemahlten Erdalkalioxyden, -carbonaten oder Gemischen derselben unmittelbar zu der Eisenerz-Reduktionswirbelschicht zugesetzt oder der Beschickung beigemischt werden können, um das Absacken zu vermindern und unter Umständen sogar vollständig zu verhindern.

Der Grund für die Wirksamkeit dieser Zusätze ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Es ist jedoch anzunehmen, dass die erfindungsgemäss verwendeten Zusätze mit den sich bei steigender Temperatur bildenden knötchenförmigen Auswüchsen oder reaktionsfähigen Stellen an der Oberfläche der einzelnen Eisenerzteilchen chemisch reagieren, sie ändern oder anderweitig vergiften. Infolge dieser Vergiftung wird die Neigung der Teilchen, bei gegenseitiger Berührung aneinander festzuhaften oder Brücken

zu bilden, unterdrückt.

Zweckmässig arbeitet man mit Zusatzkonzentrationen von mindestens etwa 0,05 bis etwa 5,0 Gew.-% der Eisenerzbeschickung. Gegebenenfalls kann man auch höhere Konzentrationen anwenden; solche grossen Zusatzmengen sind jedoch, ausgenommen im Falle einiger sehr hartnäckiger Erze, nicht erforderlich. Meist genügen Konzentrationen von etwa 0,1 bis 1,5, vorzugsweise von etwa 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Eisenerz.

Zu den erfindungsgemäss geeigneten Zusätzen gehören die Oxyde und Carbonate der Metalle der Gruppe II des Periodischen Systems, d.h. der Erdalkalimetalle. Diese können bei dem Verfahren von Anfang an zugesetzt oder im Laufe des Verfahrens gebildet werden. Beispiele für solche Verbindungen sind die Oxyde und Carbonate von Beryllium, Calcium, Magnesium, Strontium und Barium einschliesslich der Gemische solcher Verbindungen mit anderen Stoffen oder miteinander.

Besonders bevorzugt werden wegen ihres äusserst hohen Wirkungsgrades hinsichtlich der Unterdrückung des Absackens schon bei Anwendung in sehr kleinen Konzentrationen die Carbonate und Oxyde des Calciums und Magnesiums. Die Oxyde und Carbonate des Magnesiums besitzen eine besonders hohe Wirksamkeit, selbst wenn sie in äusserst geringen Konzentrationen angewandt werden. Diese bevorzugten Gruppen von Verbindungen, besonders die Oxyde und Carbonate des Magnesiums, zeichnen sich auch durch ihre geringen Kosten und ihre leichte Erhältlichkeit im Handel in Form von beständigen Produkten aus.

Bei Wirbelschicht-Eisenerz-Reduktionsverfahren, besonders wenn sie bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, ist es bekannt, dass zugesetzte Erdalkalicarbonate durch Wärmesersetzung in die Oxyde übergehen, und es wurde beobachtet, dass diese Verfahren sich im allgemeinen mindestens etwas besser durchführen lassen, sobald die Wärmesersetzung zum Oxyd stattgefunden hat. Im Falle der Carbonate des Calciums und Magnesiums ist diese Wirkung sogar noch ausgesprochener. Jedenfalls werden die gewünschten Vorteile durch den Zusatz jeder beliebigen Erdalkaliverbindung erzielt, aus der sich im Laufe des Verfahrens das Oxyd bildet. Ausser den oben genannten Verbindungen eignen sich daher im Rahmen der Erfindung z.B. auch Oxalate und dergleichen.

Um die grössten, erfindungsgemäss erzielbaren Vorteile zu erreichen, ist es wesentlich, dass der Zusatz sich in der Eisenerz-Wirbelschicht in sehr feinteiligem Zustande befindet. Wenn die Teilchen gröber als 1,68 mm sind, sind die Zusätze für den beabsichtigten Zweck ungeeignet. Um wirksam zu sein, muss der betreffende Zusatzstoff eine hinreichend grosse Anzahl von Teilchen der richtigen Korngrösse enthalten, um die erforderlichen Konzentrationen an feinen Teilchen in der Eisenerzwirbelschicht zu liefern. Während die sehr fein gemahlene Oxyde und Carbonate des Magnesiums in dieser Hinsicht schon bei sehr geringen Konzentrationen, z.B. etwa 0,05 Gew.-%, wirksam sind, wird von den Oxyden und Carbonaten des Calciums bei der gleichen Korngrösse etwa die zehnfache Menge benötigt. Bei anderen Erdalkalioxyden



und -carbonaten müssen sogar zur Erzielung des gleichen Wirkungsgrades noch höhere Konzentrationen angewandt werden. Jedenfalls soll die Korngrösse vorzugsweise viel kleiner als 1,168 mm und sogar kleiner als 297  $\mu$  sein. Erheblich bessere Ergebnisse werden aber erzielt, wenn die Korngrösse des Zusatzstoffes noch kleiner ist, und zwar insbesondere kleiner als 44  $\mu$ . Noch grössere Vorteile werden erzielt, wenn die Korngrösse der Zusatzstoffe nur einige  $\mu$  beträgt oder sogar im Submikronbereich liegt. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass ein gegebener Zusatzstoff das Absacken der Eisenerz-Wirbelschicht um so wirksamer unterdrückt, je kleiner die Teilchengrösse ist.

Die erfindungsgemäss verwendeten Zusätze und besonders die bevorzugten Gruppen derselben werden vorzugsweise unmittelbar zu der Ferro-Reduktionszone zugesetzt, in der die stärkste Neigung zum Absacken besteht. Unter Umständen kann es aber auch zweckmässig sein, sämtliche Zusätze oder einen Teil derselben in die Ferri-Reduktionszone oder in die den anderen Zonen vorgeschaltete Verbrennungszone einzuführen, wo die Temperatur im Bereich von etwa 540 bis 980° C liegen kann. Unter Verbrennungszone wird eine Zone verstanden, in der ein Teil des Wasserstoffs mit einem sauerstoffhaltigen Gas, wie Luft, verbrannt wird, um die Verbrennungswärme auf die Eisenerz-Wirbelschicht zu übertragen. Die Verbrennung kann unter oxydierenden oder reduzierenden Bedingungen, d.h. mit einem Überschuss oder einem Unterschuss an sauerstoffhaltigem Gas, durchgeführt werden, so dass das Eisenerz oxydiert oder reduziert wird. Wird die Wirbelschicht unter reduzierenden Bedingungen betrieben, so bildet sie eine

Ferri-Reduktionszone, und an diese können sich eine oder mehrere weitere Ferri-Reduktionszonen und eine oder mehrere Ferro-Reduktionszonen anschliessen. Unter Umständen, z.B. wenn das Erz unerwünschten Schwefel oder Sulfide enthält, betreibt man die Verbrennungszone vorzugsweise unter oxydierenden Bedingungen, um den Schwefel zu entfernen. In diesem Falle schliessen sich an die Verbrennungszone Ferri- und Ferro-Reduktionszonen an, und mindestens ein Teil der zugeschlagenen Zusatzstoffe wird durch das Verfahren bis in die Ferro-Reduktionszone oder -zonen hindurchgeführt, weil dort die Neigung zum Absacken am stärksten ist. Die bevorzugte Gruppe von Zusatzstoffen bringt den weiteren Vorteil mit sich, dass diese Stoffe in dem erzeugten Eisenschwamm bleiben und bei der letzten Reduktion, z.B. bei der Stahlerzeugung im Hochofen, als Flussmittel wirken. Dies ist ein besonderer Vorteil, da Flussmittel sich bei einem solchen Verfahren bisher nicht nur als unwirksam, sondern sogar als schädlich erwiesen haben, indem sie die Neigung zum Absacken nicht nur nicht unterdrückten, sondern sogar noch förderten. Jedenfalls können die Zusatzstoffe nach der Reduktion durch Vergütung entfernt werden. Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, dass das Ausmass des Dekrepitierens oder der Neigung des Erzes zur Bildung von Feinkorn durch die Zusatzstoffe vermindert wird. Ferner wird die Bildung von Hammer-schlag und schädlichen Ablagerungen praktisch unterdrückt.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die festen Teilchen der oxydischen Eisenerze mit

aufwärts strömenden wasserstoffhaltigen Gasen behandelt, und es sind mehrere, als Stufen ausgebildete Zonen vorgesehen. Die in den Zonen befindlichen Wirbelschichten werden bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben, und das Erz befindet sich in unterschiedlichen Reduktionsstufen. Auch das mit den Wirbelschichten in Berührung stehende reduzierende Gas befindet sich in den verschiedenen Zonen in unterschiedlichen Oxydationsstufen. Bei dieser Ausführungsform der Erfindung ist eine oder eine Mehrzahl von Ferri-Reduktionszonen, die bei etwa 540 bis 980° C betrieben werden, und eine oder eine Mehrzahl von Ferro-Reduktionszonen vorgesehen, die bei etwa 705 bis 815° C betrieben werden. Die Erdalkalioxyde und -carbonate können zu der Verbrennungszone oder zu der Ferri-Reduktionszone zugesetzt werden, die gleichzeitig als Verbrennungszone dient. Vorzugsweise wird der Zusatzstoff jedoch unmittelbar in die Ferro-Reduktionszone oder -zonen eingeführt.

In den folgenden Ausführungsbeispielen wird eine grosse Menge rohes Carol Lake-Erz in einer Kugelmühle auf 75 bis 210  $\mu$  gepulvert und in mehrere gleiche Anteile geteilt. Dieses Erz ist für seine starke Neigung zum Absacken bekannt.

Ein Teil des Erzes wird in einem vierstufigen Wirbelschichtreaktor in zwei Ferri-Reduktionszonen und zwei Ferro-Reduktionszonen verarbeitet. Das Erz wird durch ein aufwärts strömendes Gasgemisch im Wirbelzustand gehalten, welches anfänglich zu 60 % aus Wasserstoff und zu 40 % aus Stickstoff besteht. Das Gas strömt von einer Zone, in der sich das Eisenerz in einem niedrigeren Oxydationszustand befindet, in die

M

Zone, in der sich das Erz im nächsthöheren Oxydationszustand befindet, d.h. es strömt vom Boden zum Kopf des Reaktors. In der obersten Ferri-Zone wird das teilweise oxydierte Gas mit Luft verbrannt, um die in den verschiedenen Reduktionsstufen benötigte Wärme zu erzeugen. Das reduzierte Erz wandert vom Kopf zum Boden des Reaktors von einer Reduktionsstufe zur nächsten. Die Ferri-Reduktionsstufen, in denen die Ferrioxyside im wesentlichen zu magnetischem Eisenoxyd reduziert werden, sowie auch die Ferro-Reduktionsstufen, wo das Ferrooxyd schliesslich zu 94 % zu Metall reduziert wird, werden bei 705° C betrieben.

Beim Arbeiten unter diesen Bedingungen zeigen die Ferro-Reduktionswirbelschichten innerhalb 10 Minuten Anzeichen von Absacken und sind nach nur 20 Minuten langem kontinuierlichem Betrieb stark oder vollständig abgesackt.

#### Beispiel 1

Der obige Versuch wird mit dem zweiten Teil des Eisenerzes nach Zusatz von 1 Gew.-% Calciumoxydpulver, bezogen auf die Gewichtsmenge des Eisenerzes, wiederholt. Das Calciumoxyd besitzt Teilchengrößen von 80 bis 200  $\mu$  und wird kontinuierlich zum Kopf der ersten, als Verbrennungszone dienenden Ferri-Reduktionszone zugesetzt. Nach 24 Stunden wird der Versuch unterbrochen. Zu dieser Zeit bestehen nicht die geringsten Anzeichen für ein Absacken oder auch nur für eine Neigung zum Absacken. Die Wirbelschichten sind völlig normal, und das Verfahren arbeitet in jeder Hinsicht normal. Es ist daher in Ver-

gleich zu der zuvor beschriebenen Arbeitsweise eine Verbesserung um mindestens 7200 % zu verzeichnen, was die durch die Erfindung erzielten Vorteile klar erkennen lässt. Ferner werden dem Erz unerwünschte Sulfide praktisch vollständig entzogen, und das Eisenerzprodukt ist so verbessert, dass es sich nach dem Brikettieren ohne Zusatz eines Flussmittels zum Aufgeben in den Hochofen eignet.

#### Beispiel 2

Man arbeitet nach Beispiel 1 mit einem anderen Teil des Erzes bei  $760^{\circ}\text{C}$  und einem Calciumcarbonatzusatz von 1 Gew.-%. Nach 24-stündigem Betrieb ist noch kein Anzeichen von Absacken und keine Neigung zum Absacken bemerkbar.

Wenn der Versuch bei dieser hohen Temperatur ohne Zusatz von Calciumoxyd wiederholt wird, findet schon nach 11 Minuten starkes Absacken statt.

Diese Vergleichswerte zeigen, dass bei  $760^{\circ}\text{C}$  im Vergleich mit dem Arbeiten ohne Zusatz durch die Erfindung eine mindestens etwa 130fache Verlängerung der Betriebsdauer erzielt wird.

#### Beispiel 3

Wenn die Arbeitstemperatur bei dem Verfahren nach Beispiel 1 weiter auf  $855^{\circ}\text{C}$  erhöht wird, machen sich bei Zusatz der gleichen Menge Calciumcarbonat nach 180 Minuten langem Betrieb noch keine Anzeichen für ein Absacken bemerkbar.

Beispiel 4

Man arbeitet nach Beispiel 1, jedoch unter Zusatz von Magnesiumcarbonat in Konzentrationen von 1,5, 3,0 bzw. 5,0 Gew.-%. Hierbei werden ebenfalls gute Ergebnisse erhalten. In allen Fällen wird die Neigung zum Absacken erheblich vermindert und die Arbeitsdauer beträchtlich verlängert.

Nachstehend werden weitere Vergleichswerte angegeben, die die vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäss verwendeten Zusatzstoffe für die Unterdrückung des Absackens erläutern. Aus den Ergebnissen ist ferner die überragende Wirksamkeit von Magnesiumoxyd ( $MgO$ ) und Magnesiumcarbonat ersichtlich, die sogar noch grösser ist als diejenige von Calciumoxyd ( $CaO$ ). In den folgenden Versuchen wird ein anderes Erz, nämlich Cerro Bolivar-Erz, verwendet. Dieses Erz besitzt zwar eine etwas geringere Neigung zum Absacken als das Carol Lake-Erz, und das Absacken beginnt erst bei höheren Temperaturen; bei diesen Versuchen wird jedoch bei der ausserst hohen Temperatur von  $870^{\circ} C$  gearbeitet, die normalerweise ein starkes Absacken zur Folge hat.

Bei diesen Versuchen wird das Cerro Bolivar-Erz, wie in Beispiel 1 beschrieben, gepulvert, in mehrere Teile geteilt und in diesen gesonderten Anteilen mit einem aus 60 % Wasserstoff und 40 % Stickstoff bestehenden Gasgemisch reduziert. Zu einigen der Ansätze wird Calciumoxyd bzw. Magnesiumoxyd in verschiedenen Feinheitsgraden zugesetzt. Es wird eine genügend hohe Anfangstemperatur, nämlich  $760^{\circ} C$ , gewählt, so dass sich die Anlage nahe am Absacken befindet. Bei der Zufuhr der einzelnen Erzsätze zu dem Verfahren wird die Temperatur auf  $870^{\circ} C$  ge-

909806/0469

steigert. Nach einiger Zeit (die bei Abwesenheit eines Zusatzes 37 Minuten beträgt) findet in den meisten Fällen ein Absacken statt. Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle:

Beispiel	Zusatz	Zeit bis zum Absacken, Min.
-	keiner	37
5	1 % grobkörniges CaO (Handelsprodukt) Korngrösse 74 bis 210 $\mu$	65
6	1 % CaO Korngrösse zu 25 % kleiner als 37 $\mu$	88
7	1 % CaO Korngrösse zu 100 % kleiner als 37 $\mu$	144
8	1 % CaO mittlere Korngrösse 1 $\mu$	245
9	0,1 % MgO mittlere Korngrösse 1 $\mu$	288
10	0,1 % MgO Korngrösse zu 100 % unter 37 $\mu$	>300*
11	0,2 % MgCO <sub>3</sub> Korngrösse zu 100 % unter 37 $\mu$	>285*
12	0,5 % MgO Korngrösse zu 31 % unter 44 $\mu$	>255*
13	1 % MgO Korngrösse zu 31 % unter 44 $\mu$	>645*
14	0,05 % MgO Korngrösse unter 37 $\mu$	62

\* Am Ende der angegebenen Zeiträume hat noch kein Absacken stattgefunden, und der Versuch wird beendet.

Diese Werte zeigen deutlich die hohe Wirksamkeit sehr kleiner Teilchen und die Überlegenheit von Magnesiumoxyd (oder Magnesiumcarbonat) gegenüber Calciumoxyd, welches bereits ein aus-

geeignetes Zusatzmittel darstellt. So ist sehr feinkörniges Magnesiumoxyd sogar bei einer Konzentration von 0,1 % wirksamer als Calciumoxyd von entsprechender Teilchengrösse in einer Konzentration von 1 % (vgl. Beispiele 10 und 7). In geringerer Teilchengrösse ist Magnesiumoxyd sogar noch wirksamer, z.B. schon bei einer Konzentration von 0,5 %, als grobkörnigeres Calciumoxyd selbst bei einer Konzentration von 1 %. Ferner ist ersichtlich, dass das Magnesiumoxyd unter diesen Bedingungen die untere Grenze seiner Wirksamkeit bei 0,05 % erreicht.

Ferner zeigt sich, dass Magnesiumcarbonat etwa die gleiche Wirksamkeit hat wie etwa die halbe Menge Magnesiumoxyd. Es ist anzunehmen, dass das Magnesiumcarbonat sich bei dem Verfahren zu Magnesiumoxyd zersetzt, und ein Teil Carbonat bildet bei der Zersetzung bildet bei der Zersetzung  $1/2$  Teil des entsprechenden Oxydes. Es wird angenommen, dass alle Erdalkalicarbonate nach einer verhältnismässig kurzen Anlaufzeit zu den entsprechenden Oxyden zersetzt werden. Daher können die erfindungsgemässen Vorteile mit jeder Verbindung erzielt werden, die bei dem Verfahren ein hinreichend feinteiliges Erdalkalioxyd in der richtigen Konzentration bildet.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann in verschiedenen Hinsichten abgeändert werden, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. Das wesentliche neue Merkmal der Erfindung besteht darin, dass geringe Mengen an Alkalioxyden oder -carbonaten oder Ausgangsstoffen, die bei dem Verfahren in Erdalkalioxyde übergehen, den der Wirbelschichtreduktion zu unterwerfenden oxydischen Eisenerzen unmittelbar zugesetzt, vorher mit ihnen

909806/0469



vermischt oder ihnen anderweitig beigemischt werden.

Die Feststellung der Unterdrückung des Absackens der Wirbelschicht infolge dieser verhältnismässig einfachen Massnahme ist überraschend, da die chemische Analyse oft zeigt, dass Eisenerze gewisse Erdalkalioxyde, wie Calciumoxyd oder Magnesiumoxyd, schon von vornherein enthalten. Es ist jedoch ebenfalls bekannt, dass zwischen diesem Gehalt an Erdalkalioxyd und der Neigung des Erzes zum Absacken keinerlei Beziehung besteht. Die folgenden ausgewählten Versuchswerte sollen dies erläutern.

Es wird eine Versuchsreihe mit verschiedenen Arten von Eisenerzen bei 705° C in dem in Beispiel 1 beschriebenen, in mehrere Verfahrensstufen unterteilten Wirbelschichtreaktor durchgeführt, wobei die Versuchsdauer, wenn möglich, 4 1/2 Stunden beträgt. Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in der folgenden Tabelle:

909806/48469

BAD ORIGINAL

Ver- such Nr.	Herkunft des Eisen- erzes	Calcium- oxyd- gehalt, Gew.-%	Magne- sium- oxyd- gehalt, Gew.-%	Neigung zum Absacken
1	Hammersly	0,01	0,01	keine
2	Sibuguey	0,23	0,11	keine
3	Cerro Bolivar	0,01	0,02	schwach
4	Steep Rock	0,17	0,06	schwach
5	Wabana	1,7	0,2	mässig
6	Wabush	0,03	0,01	etwas mehr als mässig
7	Santa Ines	2,7	1,4	vollständiges Absacken in 58 Minuten
8	Carol Lake	0,22	0,22	vollständiges Absacken in 10 Minuten.

Aus diesen Werten ist klar ersichtlich, dass chemisch gebundene Erdalkalioxyde oder -komplexverbindungen für die Durchführung des Verfahrens keinen Vorteil bieten, und dass oft Erze, die den grössten Gehalt an Erdalkalioxyden oder -carbonaten aufweisen, sich am schwersten ohne Absacken der Wirbelschicht reduzieren lassen. Wie sich aus der Tabelle ergibt, ist Carol Lake-Erz ein derartiges Erz, und es hätte gewiss nicht erwartet werden können, dass das Santa Ines-Erz bei der Verarbeitung solche Schwierigkeiten verursachen würde, wenn das gebundene Calciumoxyd und Magnesiumoxyd in dieser Hinsicht zu irgendeinem Vorteil führten.

Hieraus folgt, dass die Erdalkalioxyde und -carbonate zum Zeitpunkt der Reduktion im Gemisch mit dem im Zustand der Wir-

Wirbelschicht befindlichen Erz vorliegen müssen, gleich ob sie zu Beginn des Verfahrens zugesetzt werden oder sich aus einer dem Ausgangsgut zugesetzten Verbindung während des Verfahrens bilden.

Im Sinne der Erfindung können viele handelsübliche Gemische und in der Natur vorkommende Stoffe in gepulverter Form verwendet werden, um diese Verbindungen der Wirbelschicht zuzusetzen, wie z.B. Kalkstein, Austernschalen und Venusmuschelschalen.

Esso Research and Eng. Co.

-----  
Patentansprüche  
-----

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Schwammeisen aus oxydischen Eisenerzen durch ein- oder mehrstufige Reduktion des Eisenerzes in Form einer Wirbelschicht mit einem Gas bei etwa 540 bis 980° C, dadurch gekennzeichnet, dass zu der Wirbelschicht eine zum Unterdrücken der Absackung des Erzes ausreichende Menge an Erdalkalioxyden bzw. -carbonaten zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung in Mengen von etwa 0,05 bis 5 Gew.-% der Erzschiebung zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Calciumcarbonat, Calciumoxyd, Magnesiumcarbonat, Magnesiumoxyd oder Gemische oder Ausgangsstoffe für diese Verbindungen zugesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion bei etwa 705 bis 870° C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff in Teilchengrößen von 297  $\mu$  und darunter zugesetzt wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Schwammeisen durch unmittelbare Reduktion von in Form von Einzelteilchen vorliegenden oxydischen Eisenerzen, bei welchem die festen Eisenoxydteilchen mit Hilfe von aufwärts strömenden wasserstoffhaltigen Gasen im Wirbelschichtzustand gehalten werden und das Verfahren in mehreren Stufen in Wirbelschicht-Reduktionszonen durchgeführt wird, zu denen eine bei etwa 540 bis 980° C betriebene Ferri-Reduktionszone und eine bei etwa 705 bis 815° C betriebene Ferro-Reduktionszone gehört, dadurch gekennzeichnet, dass zu der Ferri-Reduktionszone während der Reduktion der Oxyde in den verschiedenen Stufen zu niedrigeren Oxydationsstufen Erdalkalioxyde bzw. -carbonate mit Korngrössen von 297  $\mu$  und darunter zugesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Zusatzstoffe mit Korngrössen von 44  $\mu$  und darunter zugesetzt werden.

8. Verfahren zur Herstellung von Schwammeisen durch unmittelbare Reduktion von in Form von Einzelteilchen vorliegenden oxydischen Eisenerzen, bei welchem die festen Eisenoxydteilchen durch aufwärts strömende wasserstoffhaltige Gase im Wirbelschichtzustand gehalten werden und das Verfahren in mehreren Stufen in Wirbelschicht-Reduktionszonen, zu denen eine erste Ferri-Reduktionszone gehört, in der Ferrioxyd zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reduziert und Wasserstoff mit einem sauerstoffhaltigen Gas verbrannt wird, um die für das Verfahren

909856<sup>20</sup>0769

benötigte Wärme zu erzeugen und in der Ferri-Reduktionszone eine Arbeitstemperatur von etwa 705 bis 870° C aufrecht zu erhalten, und mehreren Ferro-Reduktionszonen durchgeführt wird, die bei etwa 705 bis 815° C betrieben werden, und in denen Ferro-oxyd zu metallischem Eisen reduziert wird, dadurch gekennzeichnet, dass zu den Ferro-Reduktionszonen Erdalkalioxyde bzw. -carbonate mit Korngrößen von 44 µ und darunter in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,5 Gew.-% des Eisenerzes zugesetzt werden.

- 21 -  
909806/0469

LEWIS & CLARK

BAD ORIGINAL

**Direct reduction of iron oxide containing materials - by two-stage fluid bed treatment and circulation of reduction gas****Patent Assignee:** METALLGESELLSCHAFT AG; LURGI METALLURGIE GMBH**Inventors:** BRESSER W; HIRSCH M; HUSAIN R; SAATCI A; HIRSCH W**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
EP 630975	A1	19941228	EP 94109230	A	19940615	199505	B
AU 9464795	A	19941222	AU 9464795	A	19940617	199507	
DE 4410093	C1	19950309	DE 4410093	A	19940324	199514	
US 5527379	A	19960618	US 94261257	A	19940617	199630	
US 5560762	A	19961001	US 95385994	A	19950209	199645	
AU 673921	B	19961128	AU 9464795	A	19940617	199704	
US 5603748	A	19970218	US 94261257	A	19940617	199713	
			US 96634737	A	19960418		
AU 9670207	A	19970213	AU 9464795	A	19940617	199715	N
			AU 9670207	A	19961015		
EP 630975	B1	19970723	EP 94109230	A	19940615	199734	
DE 59403432	G	19970828	DE 503432	A	19940615	199740	
			EP 94109230	A	19940615		
AU 687688	B	19980226	AU 9464795	A	19940617	199821	N
			AU 9670207	A	19961015		

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 4410093 A ( 19940324); DE 4320359 A ( 19930619); DE 4437549 A ( 19941020); AU 9670207 A ( 19961015)

**Cited Patents:** EP 196359 ; EP 543757 ; WO 8002652; WO 9202646

**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
EP 630975	A1	G	13	C21B-013/00	
Designated States (Regional): BE DE DK FR GB NL SE					
DE 4410093	C1		7	C21B-013/14	
US 5527379	A		7	C21B-013/14	
US 5560762	A		10	C21B-013/14	
AU 673921	B			C21B-013/14	Previous Publ. patent AU 9464795
US 5603748	A		8	C21B-013/14	Div ex application US 94261257
					Div ex patent US 5527379
AU 9670207	A			C21B-013/14	Div ex application AU 9464795
EP 630975	B1	G	14	C21B-013/00	

Designated States (Regional): BE DE DK FR GB NL SE					
DE 59403432	G			C21B-013/00	Based on patent EP 630975
AU 687688	B			C21B-013/14	Div ex application AU 9464795
					Previous Publ. patent AU 9670207
AU 9464795	A			C21B-013/14	

**Abstract:**

EP 630975 A

Direct reduction process for iron oxide containing materials and conversion to Fe<sub>3</sub>C in a two-stage fluid bed treatment. The first stage in a circulating fluid bed system pre-reduces the greater part of the iron content of the charge, with the hourly solids circulation equal to at least five times the weight of the solids content in the fluid bed reactor. The remaining reduction and the partial or complete Fe<sub>3</sub>C conversion follows in the second stage in a conventional fluid bed. The exhaust gas from the circulating fluid bed has water removed by condensation, is augmented by addition of reducing gases, heated to process temperature and used as fluidising gas for both fluid bed stages. Several process variants are claimed.

USE -Direct reduction of fine particulate iron oxide containing materials.

ADVANTAGE - Improved, economic direct reduction process with conversion to Fe<sub>3</sub>C.

Dwg.1/2

EP 630975 B

A method for the direct reduction of iron oxide-containing substances to sponge iron and carburisation to Fe<sub>3</sub>C in a fluidised bed with circulation of reduction gas, wherein a) in a first reduction stage the iron oxide-containing substances are charged into the fluidised bed reactor of a circulating fluidised bed system, hot reduction gas as fluidising gas is introduced into the fluidised bed reactor, preliminary reduction of the iron oxides takes place, the suspension discharged from the fluidised bed reactor is largely freed of solids in the recycling cyclone of the circulating fluidised bed and the solids separated off are returned into the fluidised bed reactor such that within the circulating fluidised bed the circulation of solids per hour is at least five times the weight of solids located in the fluidised bed reactor, b) solids from the first reduction stage in a second reduction stage are passed into a conventional fluidised bed, hot reduction gas as fluidising gas is passed into the conventional fluidised bed, the remaining oxygen is broken down and the iron content is largely converted into Fe<sub>3</sub>C, the exhaust gas from the conventional fluidised bed is passed as secondary gas into the fluidised bed reactor according to (a) and the product containing Fe<sub>3</sub>C is withdrawn from the conventional fluidised bed, c) the exhaust gas from the recycling cyclone according to (a) is cooled to below the dew-point and water is condensed out of the exhaust gas, d) a partial stream of the exhaust gas is removed, e) the remaining partial stream, after fortification by the addition of reducing gas and heating as recycle gas is partly passed as fluidising gas into the fluidised bed reactor of the first reduction stage according to (a) and partly into the fluidised bed of the second reduction stage according to (b).

Dwg.0/2

US 5603748 A

A method of reducing a fine-grain iron oxide comprising the steps of: (a) feeding a fine-grain iron oxide to a preheater and directly preheating the fine-grain iron oxide in the preheater by contact with a combustion gas in a suspension in it, and recovering a preheated fine-grain iron oxide from the suspension in a cyclone; (b) introducing the preheated fine-grain iron oxide into a circulating fluidised bed reactor connected to a recycling cyclone for recirculating particles withdrawn from an upper portion of the circulating fluidised bed reactor and returning the particles to a lower portion of the circulating fluidised bed reactor whereby a partially reduced particulate product is formed in the circulating fluidised bed reactor; (c) feeding the partially reduced particulate product to a horizontally elongated fluidised bed reactor fluidised from below and having a length-to-width ratio of at least 2:1 and provided with a number of transverse



overflow weirs over which solids flow, thereby producing a finally reduced product; (d) recovering from the recycle cyclone an exhaust gas and cooling the exhaust gas in indirect heat exchange with a reducing gas consisting predominantly of  $H_2$ ; (e) producing the reducing gas from at least part of the exhaust gas cooled in step (d) by adding hydrogen to it; and (f) heating the reducing gas following step (d) by passing the reducing gas through a fuel-fired reducing gas reheater and supplying hot reducing gas as fluidising gas to the horizontally elongated fluidised bed reactor and to the circulating bed reactor.

Dwg.1/1

US 5560762 A

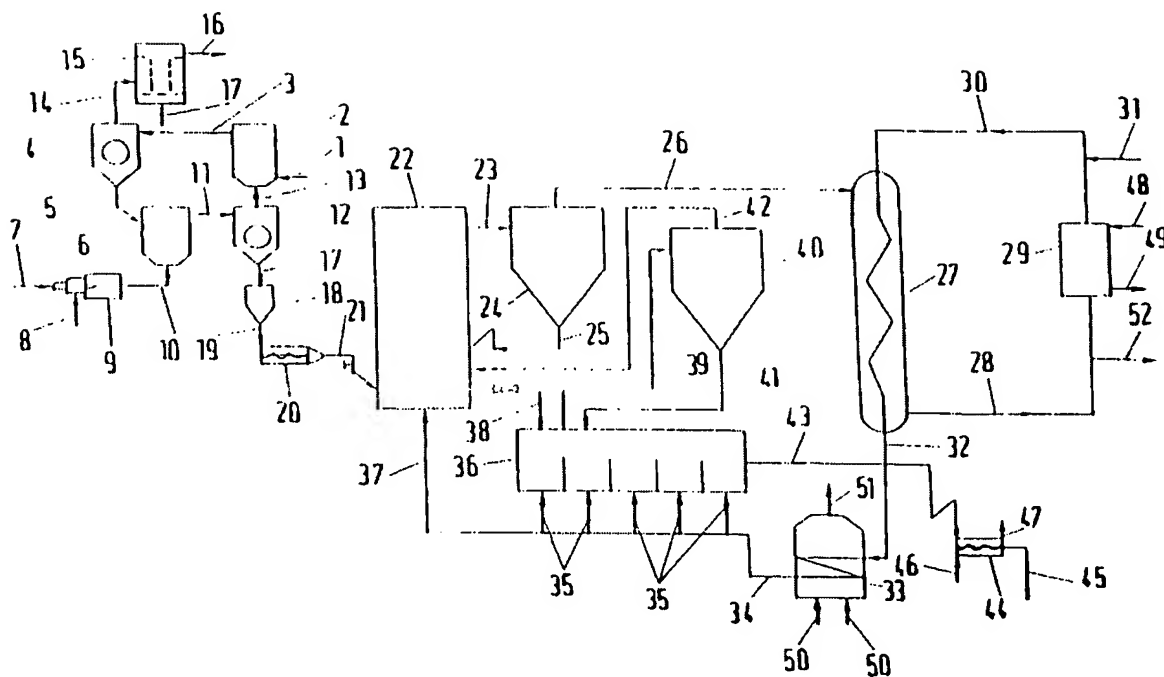
A process for the heat treatment of fine-grained iron ore and for the conversion of the heat-treated iron ore to metallic iron, comprising: blending the fine iron ore with at least one binder to produce particles having a particle size of from about 0.1 to 5 mm; drying the particles; heat treating dried particles at a temp. of 700deg. to 1100deg. C.; in a first redn. stage, charging the heat-treated particles into a fluidized bed reactor of a circulating fluidized bed system, introducing hot redn. gas into the fluidized bed reactor as fluidizing gas and forming a gas-solids suspension of the charged particles, preliminary reducing the heat treated particles, discharging the suspension from the fluidized bed reactor and removing solids from the suspension in a recycling cyclone of the circulating fluidized bed system, and returning the solids which have been sepd. off to the fluidized bed reactor such that the solids circulation per hour within the circulating fluidized bed system is at least five times the wt. of solids present in the fluidized bed reactor; passing the solids from the first redn. stage, in a second redn. stage, into a conventional fluidized bed, passing hot redn. gas into the conventional fluidized bed as fluidizing gas, the residual oxygen is broken down and the iron content is largely converted into  $Fe_3C$ , passing the exhaust gas from the conventional fluidized bed reactor as sec. gas into the fluidized bed reactor of the circulating fluidized bed system; withdrawing the  $Fe_3C$ -contg. prod. from the conventional fluidized bed; cooling the exhaust gas from the recycling cyclone of the circulating fluidized bed system to below the exhaust gas dew-point and condensing water out of the exhaust gas; withdrawing a partial stream of the exhaust gas; passing the remaining partial stream, after strengthening by addition of reducing gas and heating as recycle gas, partly as fluidizing gas into the fluidized bed reactor of the first redn. stage and partly into the fluidized bed of the second redn. stage.

Dwg.0/3

US 5527379 A

A process for a direct redn. of iron oxide contg. materials to produce sponge iron and for a carburization to form  $Fe_3C$  in a fluidized bed supplied with a circulating reducing gas, the process comprising the steps of: (a) in a first reducing stage charging the iron oxide contg. materials into a fluidized bed reactor of a circulating fluidized bed system, supplying hot reducing gas as a fluidizing gas to the fluidized bed reactor, pre-reducing the iron oxides to form reduced iron-contg. solids, treating a suspension discharged from the fluidized bed reactor in a recycle cyclone of the circulating fluidized bed system to remove all reduced iron-contg. solids, and recycling sepd. reduced iron-contg. solids to the fluidized bed reactor in such a manner that the amt. of reduced iron-contg. solids which are circulated per hour in the circulating fluidized bed system is at least five times the wt. of reduced iron-contg. solids contained in the fluidized bed reactor; (b) supplying reduced iron-contg. solids from the first reducing stage in a second reducing stage to a conventional fluidized bed reactor that is not part of a circulating fluidized bed system, supplying hot reducing gas as a fluidizing gas to the conventional fluidized bed reactor, reacting the reduced iron-contg. solids to remove remaining oxygen content and to convert the iron content of it completely to  $Fe_3C$ , supplying an exhaust gas from the conventional fluidized bed reactor as a sec. gas to the fluidized bed reactor of step (a), and withdrawing a prod. which contains  $Fe_3C$  from the conventional fluidized bed reactor; (c) cooling the exhaust gas from the recycle cyclone used in step (a) below its dewpoint temp. and condensing water from the exhaust gas; (d) drawing off a partial stream of the exhaust gas; and (e) replenishing the remaining partial stream by addition of reducing gas to it and reheating the replenished partial stream and using same as a recycle gas, a part of which is supplied as a fluidizing gas to the circulating fluidized bed reactor of the first reducing stage employed in step (a) and another part of which is supplied to the conventional fluidized bed reactor that is not part of a circulating fluidized bed system of the second reducing stage employed in step (b).

Dwg.0/1



Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10130360

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**